

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 6 月 16 日 (16.06.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/053840 A1

(51) 国際特許分類: B01J 27/24, C25B 11/06, H01M 4/90

TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県  
川口市本町 4-1-8 Saitama (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/017801

(22) 国際出願日: 2004 年 11 月 30 日 (30.11.2004)

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 太田 健一郎  
(OTA, Kenichiro) [JP/JP]; 〒1840015 東京都小金井市  
貫井北町 3-1 3-4 Tokyo (JP). 神谷 信行 (KAMIYA,  
Nobuyuki) [JP/JP]; 〒2440814 神奈川県横浜市戸塚区  
南舞岡 3-1 5-1 5 Kanagawa (JP). 光島 重徳 (MIT-  
SUSHIMA, Shigenori) [JP/JP]; 〒2470072 神奈川県鎌  
倉市岡本 1 1 8 8-4-3-4 0 3 Kanagawa (JP). 石原  
顕光 (ISHIHARA, Akimitsu) [JP/JP]; 〒2540821 神奈  
川県平塚市黒部丘 2 0-1 4 Kanagawa (JP). 堂免 一  
成 (DOUMEN, Kazunari) [JP/JP]; 〒2280803 神奈川県  
相模原市相模大野 4-2-3-1-1 2 0 1 Kanagawa

(25) 国際出願の言語: 日本語

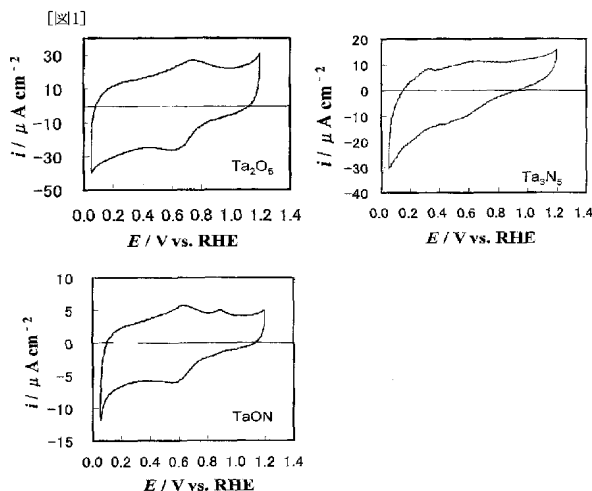
(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2003-403653 2003 年 12 月 2 日 (02.12.2003) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立  
行政法人科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND

[続葉有]

(54) Title: METAL OXYNITRIDE ELECTRODE CATALYST

(54) 発明の名称: 金属オキシナイトライド電極触媒



(57) Abstract: [PROBLEMS] Carbides and other most non-platinum compounds in conditions of an electrode potential as high as 0.4 V or above in an acidic electrolyte are activated and dissolved and cannot be stably present. Thus, the application range of relevant electrode catalyst is limited to low electrode potentials. There is a demand for development of an electrode catalyst that in these conditions, exhibits enhanced stability while maintaining catalytic capability. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] There is provided a metal oxynitride electrode catalyst comprising an oxynitride containing at least one transition metal element selected from the group consisting of La, Ta, Nb, Ti and Zr, characterized in that the electrode catalyst is used at a potential of 0.4 V or higher relative to reversible hydrogen electrode potential in an acidic electrolyte. This metal oxynitride electrode catalyst is useful as an electrode catalyst for electrochemical systems operated in an acidic electrolyte in the field of water electrolysis, organic electrolysis, fuel cell, etc.

(57) 要約: 【課題】酸性電解質中で電極電位が0.4V以上の高い状態では、炭化物を始めとする多くの非白金系化合物は活性溶解し、安定に存在することができず、電極触媒としての適用範囲は電極電位が低い場合に限定されている。このような条件下において触媒能を維持して安定性を向上した電極触媒を開発する必要があった。

[続葉有]



WO 2005/053840 A1



(JP). 原 亨和 (HARA, Michikazu) [JP/JP]; 〒2310838 神奈川県横浜市中区豆口台 1 7 9-3 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 西 義之 (NISHI, Yoshiyuki); 〒2350036 神奈川県横浜磯子区中原 4-2 6-3 2-2 1 1 西特許事務所 Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

【解決手段】 La、Ta、Nb、Ti、Zr からなる群から選択される少なくとも一つの遷移金属元素を含むオキシナイトライドからなり、酸性電解質中において可逆水素電極電位に対して 0.4V 以上の電位で使用されることを特徴とする、金属オキシナイトライド電極触媒。水電解、有機電解、燃料電池などの分野において酸性電解質中で用いられる電気化学システム用の電極触媒として有用である。

## 明 細 書

### 金属オキシナイトライド電極触媒

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、水電解、有機電解、燃料電池などの分野において酸性電解質中で用いられる電気化学システム用の電極触媒に関する。

#### 背景技術

- [0002] 貴金属、特に、白金は高い電位で安定であり、各種の反応に対して触媒能が高いため、各種電気化学システムの電極触媒として用いられている。しかしながら、白金の価格が高いことや資源量が限られていること、燃料電池用の電極触媒としては更に高活性の電極触媒が要求されることから、白金触媒の代替材料が望まれている。
- [0003] 金属オキシナイトライドは、水を可視光で分解する光触媒として開発されてきた（例えば、非特許文献1、特許文献1）が、これまで電極触媒としての利用は試みられてこなかった。
- [0004] 非特許文献1:M. Hara et al., Catal. Today., 78, 555 (2003)  
特許文献1:特開2001-205104号公報  
特許文献2:特開2002-66333号公報  
特許文献3:特開2002-154823号公報  
特許文献4:特開2002-321907号公報

#### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

- [0005] 一般に、酸性電解質中で電極電位が0.4V以上の高い状態では、炭化物を始めとする多くの非白金系化合物は活性溶解し、安定に存在することができないことが報告されており（米山宏ら、電気化学、41,719(1973)）、電極触媒としての適用範囲は電極電位が低い場合に限定されており、このような条件下において触媒能を維持して安定性を向上した電極触媒を開発する必要があった。

#### 課題を解決するための手段

- [0006] 本発明は、La、Ta、Nb、Ti、Zrからなる群から選択される少なくとも1つの遷移金属

を含むオキシナイトライドからなる電極触媒である。本発明者らは、これらの金属オキシナイトライドは、酸性電解質中において可逆水素電極電位に対して0.4V以上の電位で使用しても溶解しない耐食性が得られることを見出した。

[0007] すなわち、本発明は、(1) La、Ta、Nb、Ti、Zrからなる群から選択される少なくとも一つの遷移金属元素を含むオキシナイトライドからなり、酸性電解質中において可逆水素電極電位に対して0.4V以上の電位で使用されることを特徴とする金属オキシナイトライド電極触媒、である。

[0008] また、本発明は、(2) 微粒子として、電子伝導性粉末である触媒担体上に分散させたことを特徴とする上記の金属オキシナイトライド電極触媒、である。

[0009] また、本発明は、(3) 酸性電解質を用いる燃料電池用電極触媒として用いられることを特徴とする上記の金属オキシナイトライド電極触媒、である。

### 発明の効果

[0010] 本発明の金属オキシナイトライド電極触媒は、酸性電解質中において高い電極電位において高い耐食性を持ち、かつ酸素還元触媒能を有する。

### 発明を実施するための最良の形態

[0011] 本発明の電極触媒は、La、Ta、Nb、Ti、Zrからなる群から選択される少なくとも一つの遷移金属元素を含むオキシナイトライドからなり、酸性電解質中において可逆水素電極電位に対して0.4V以上の電位で使用できるので酸素還元触媒として有用である。電位の上限は、電極の安定性の問題で決まり、酸素発生する電位のおよそ1.6Vまで使用可能である。1.6Vを超えると、オキシナイトライドが、表面からの酸素発生と同時に除々に酸化され酸化物になってしまう。電位が0.4V未満では、オキシナイトライドの安定性という観点では全く問題はないが、酸素還元触媒という観点からの有用性は乏しい。

[0012] 遷移金属のLa、Ta、Nb、Ti、Zrは、いずれも酸化物が酸性電解質中、高電位で腐食せず、安定であり、これらの酸化物が触媒表面を形成することにより、触媒自体が安定に存在できる。しかし、それらの酸化物には酸素還元触媒能がなく、部分的に窒化しオキシナイトライドを形成することにより、電子状態が連続的に変化し、ある特定の窒化度で触媒能を持つようになると考えられる。触媒能は、一般的には、原子数比

で遷移金属と酸素と窒素の比が、 $1 \pm 0.1$ 、 $1:1 \pm 0.1$ 、 $1:1 \pm 0.1$ 付近が望ましい。

[0013] 本発明の金属オキシナイトライド電極触媒は、微粒子として、炭素、酸化タングステンや酸化イリジウムなど導電性酸化物等の電子伝導性粉末である触媒担体上に分散させて用いることができる。

[0014] 本発明の金属オキシナイトライド電極触媒を製造するには、原料金属化合物として、金属酸化物を用い、これらの単体、あるいは混合物をアンモニア、アンモニウム塩、ヒドラジン、窒素、金属窒化物、金属アミド、金属アンミン錯体等と反応させることによって合成する。反応は、例えば、原料金属化合物と含窒素化合物の粉末状混合物を加熱するか、原料金属板の表面を酸化させて原料金属酸化物を形成しておき、それを窒素や含窒素化合物により窒化させて表面のみを部分的に窒化するなどの方法を適宜採用できる。

[0015] 金属塩、金属錯体を原料として用いる場合には、窒化の前に、例えば、アルコールなどの有機溶媒に溶解させ、温度923K、大気中で2時間熱処理するなどの方法により、前駆体としての金属酸化物を形成して用いればよい。

[0016] 原料金属化合物として粉末を用いる場合は、得られる金属オキシナイトライド微粒子の大きさは、原料粉末の大きさでほぼ決まるので原料粉末の大きさを調整することによって所望の大きさの微粒子を得ることができる。

[0017] 反応温度は673〜1473Kの範囲である。温度が673Kよりも低いと反応速度が遅く、反応が進行しない。長時間かければ反応が進むが、金属酸化物原料の含窒素化合物と接触しやすい周辺部分の窒化の進行度合いに比べて内側の部分の窒化が進行しにくく、場所的に窒化の度合いが異なってしまう均一に窒化されたものを得難くなる。温度が1473Kよりも高いと分解してしまい、オキシナイトライドにならない。

[0018] この反応の際に、窒化を完全に進行させると、完全な窒化物になってしまう。完全な窒化物は安定であるが、酸素還元触媒能が小さい。原料金属化合物を原料として、窒化を進めていく途中の、酸素と窒素を同時に含んだオキシナイトライドのみが酸素還元触媒能を示す。Ta(タンタル)を例にとれば、原料の酸化タンタルの窒素含有量は0重量パーセント、完全に窒化した窒化タンタルの窒素含有量は11重量パーセントで、酸素還元触媒能を持つタンタルオキシナイトライドの窒素含有量は6〜9重量パ

一セント程度になる。

[0019] 特に、金属酸化物とアンモニアとの反応が本発明の電極触媒の合成方法として有利である。この反応では、窒化の進行とともに酸素がとれるのでアンモニアは還元剤かつ窒化剤となる。アンモニアの供給速度や反応温度を変化させることにより、窒化の程度を制御できる。

[0020] この反応の際に、アンモニアに加えて水蒸気と窒素の混合気体としてアンモニアの分圧を変化させ、窒化速度を下げることによって、窒化の度合いの場所による差が小さい均一に窒化されたオキシナイトライドを得ることが容易になる。

## 実施例

### [0021] 実施例1

酸化タンタル $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 粉末(高純度化学社製、純度99.9%、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ )を原料として、アンモニアガスをよく通すように石英ウールで包んで反応管内に保持した。反応管内に、アンモニア(純度99.999%)と水蒸気と窒素の混合気体を導入し、ガスの流れがほぼ定常になるまで待った後(60分程度)、 $850^\circ\text{C}$ (昇温: $10^\circ\text{C}/\text{min}$ )で窒化を行い、窒化が完全に進行する前に混合気体の導入を停止して大きさが数百nmのタンタルオキシナイトライド粉末を回収した。

### [0022] 比較例1

窒化を行っていない $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 粉末を試料とした。

### 比較例2

実施例1と同様に $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 粉末を原料とし、窒化を完全に進行させた $\text{Ta}_3\text{N}_5$ 粉末を作製した。

[0023] 実施例1において作製したタンタルオキシナイトライド粉末および比較例1の $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 粉末、比較例2において作製した $\text{Ta}_3\text{N}_5$ 粉末を、グラッシーカーボン電極(径:  $5.2\text{mm}$ )に塗布、ナフィオン(登録商標)コーティングした。触媒塗布の際には、等量で塗布できるように水 $5\text{ml}$ 中に $0.1\text{g}$ 秤量した触媒を混合した。その後、超音波で攪拌・懸濁して作製した溶液から $30\mu\text{l}$ 塗布し、触媒が均一に分散するようにした。 $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ の硫酸溶液に触媒を塗布したグラッシーカーボン電極を浸漬し、 $30^\circ\text{C}$ 、大気圧で実験を行った。ガス雰囲気は窒素及び酸素とした。参照電極として同濃度

硫酸溶液中での可逆水素電極を用いた。電流密度の表示は幾何面積当たりとした。

[0024] 図1に、作製したタンタルオキシナイトライドの、電位が0.05Vから1.2Vの間で50mV/sで走査したときの、反応温度30℃、窒素雰囲気での電流-電位曲線を示す。比較例1及び比較例2の結果も示した。電位走査を繰り返しても、いずれも曲線の形状に変化はなく、硫酸溶液中で安定に存在することがわかった。

[0025] 図2に、酸素雰囲気での同様の電位走査結果の電流-電位曲線を示す。比較例1及び比較例2では0.2V以下で酸素還元電流が観察されることから、これらの酸素還元触媒能は非常に低いと考えられる。それに対して、実施例1では0.8V付近から還元電流が観察された。これは酸素還元触媒能を有することを意味している。

[0026] 図3に、電位を1.2Vから卑な方向に、走査速度5mV/sで走査した場合の、反応温度30℃、酸素雰囲気での電流-電位曲線を示す。比較例1及び比較例2では、酸素還元電流は0.3V付近から観察される。それに対して、実施例1では0.8V以上から観察され、これは優れた酸素還元触媒能を有することを示している。

[0027] 図4に、実施例1の方法で得られたTaONの酸素還元電流密度の対数と電極電位の関係を示す。この図4の傾斜した線の傾きから、反応の律速段階における反応電子数を求めることができる。図4より、傾斜した線の傾きは-130mV/decadeで、これから反応電子数は1と推定された。すなわち、1電子反応が律速段階であることを示している。

#### 産業上の利用可能性

[0028] 本発明の金属オキシナイトライド電極触媒は、水電解、有機電解、燃料電池などの分野において酸性電解質中で用いられる電気化学システム用の電極触媒として有用である。

#### 図面の簡単な説明

[0029] [図1]比較例1、比較例2及び実施例1の電極触媒の窒素雰囲気における電流-電位曲線を示すグラフである。

[図2]比較例1、比較例2及び実施例1の電極触媒の酸素還元反応の触媒能を評価したグラフである。

[図3]実施例1の電極触媒の酸素還元反応の触媒能を評価したグラフである。

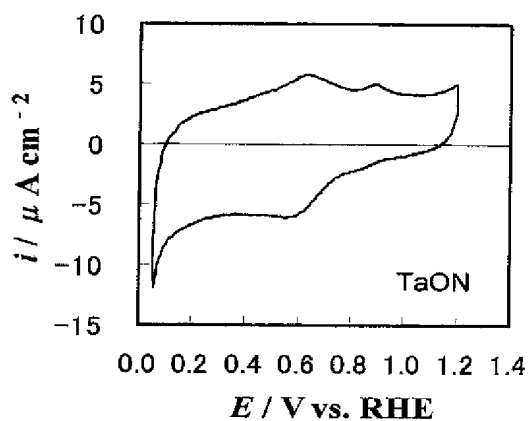
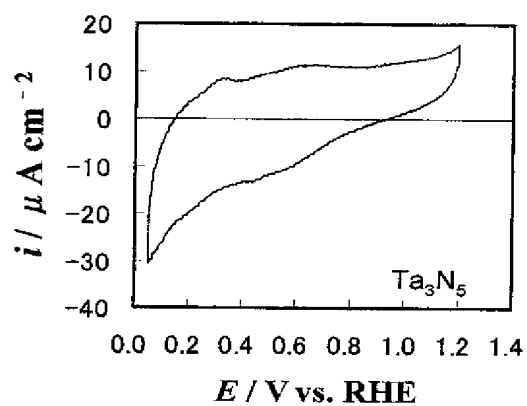
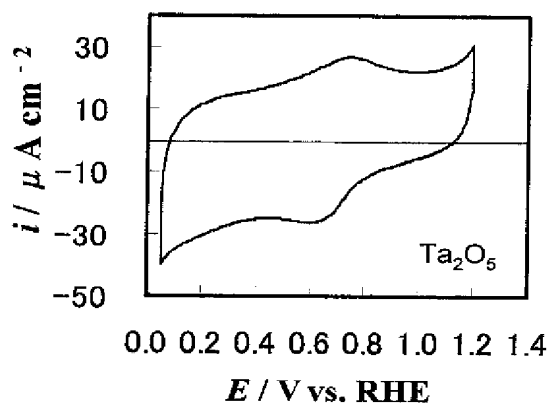
[図4]実施例1の酸素還元反応の律速段階の反応電子数を推定したグラフである。



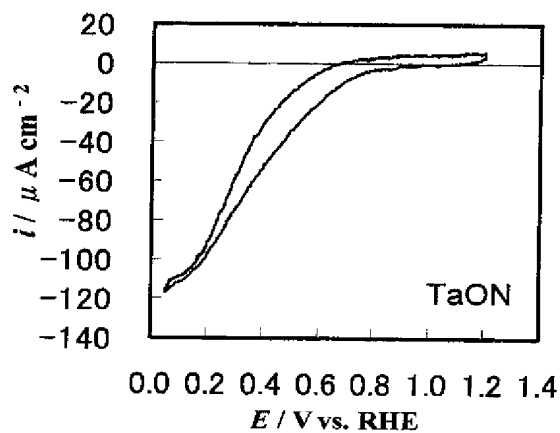
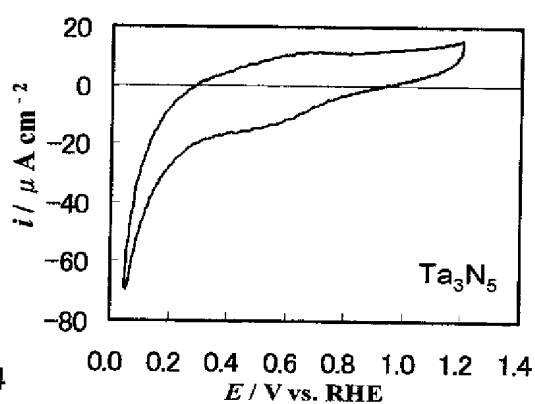
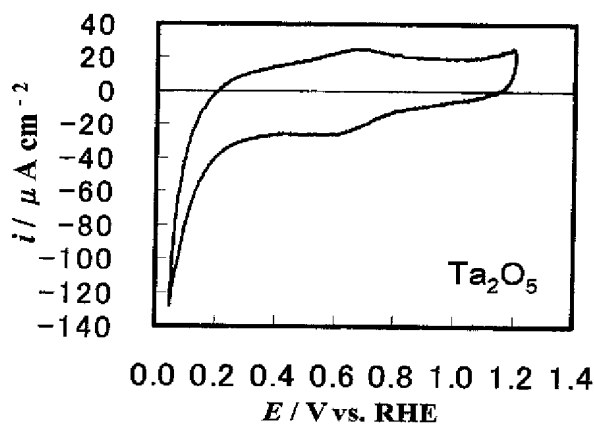
### 請求の範囲

- [1] La、Ta、Nb、Ti、Zrからなる群から選択される少なくとも一つの遷移金属元素を含むオキシナイトライドからなり、酸性電解質中において可逆水素電極電位に対して0.4V以上の電位で使用されることを特徴とする、金属オキシナイトライド電極触媒。
- [2] 微粒子として、電子伝導性粉末である触媒担体上に分散させたことを特徴とする請求項1に記載の金属オキシナイトライド電極触媒。
- [3] 酸性電解質を用いる燃料電池用電極触媒として用いられることを特徴とする請求項1又は2に記載の金属オキシナイトライド電極触媒。

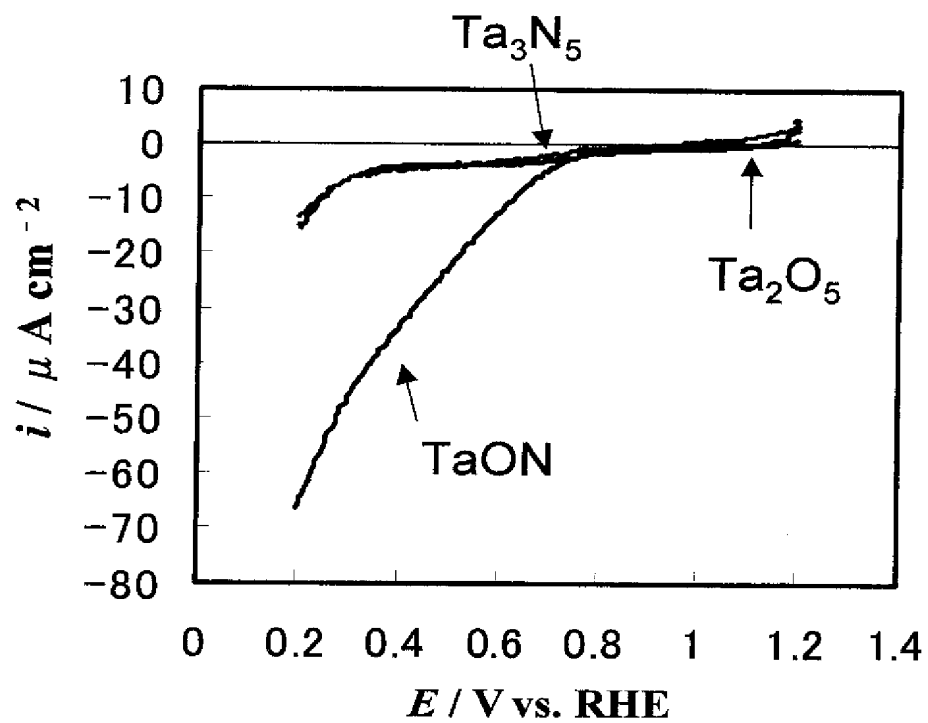
[Fig. 1]



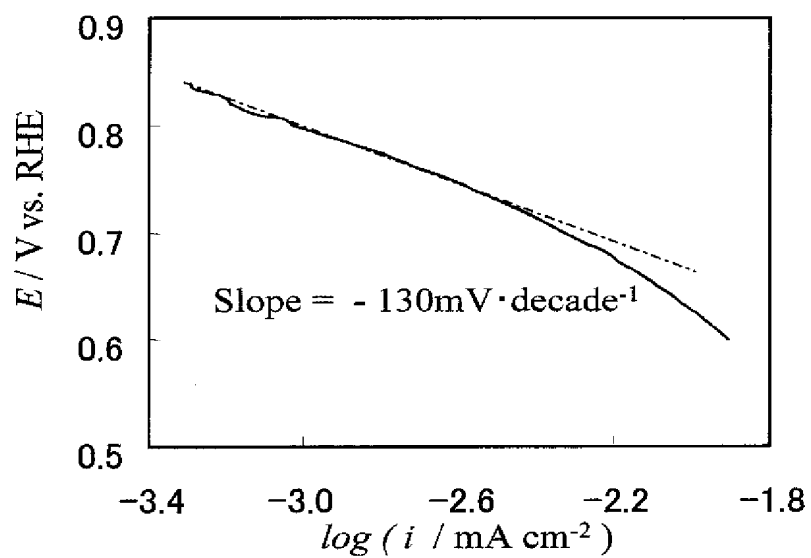
[Fig. 2]



[図3]



[図4]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017801

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> B01J27/24, C25B11/06, H01M4/90

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> B01J21/00-38/74, C25B11/06, H01M4/90

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	W.J.CHUN et al., Conduction and Valence Band Positions of Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TaON, and Ta <sub>3</sub> N <sub>5</sub> by UPS and Electrochemical Methods, Journal of Physical Chemistry B, 27 February, 2003 (27.02.03), Vol.107, No.8, pages 1798 to 1803	1-3
A	JP 2000-048833 A (Toyota Motor Corp.), 18 February, 2000 (18.02.00), (Family: none)	1-3
P, A	JP 2004-303664 A (Japan Science and Technology Agency), 28 October, 2004 (28.10.04), (Family: none)	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
04 March, 2005 (04.03.05)

Date of mailing of the international search report  
22 March, 2005 (22.03.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl. <sup>7</sup> B01J27/24, C25B11/06, H01M4/90			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl. <sup>7</sup> B01J21/00~38/74, C25B11/06, H01M4/90			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1922~1996年 日本国公開実用新案公報 1971~2005年 日本国登録実用新案公報 1994~2005年 日本国実用新案登録公報 1996~2005年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
CA (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A	W. J. CHUN et al., Conduction and Valence Band Positions of Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TaON, and Ta <sub>3</sub> N <sub>5</sub> by UPS and Electrochemical Methods, Journal of Physical Chemistry B, 2003. 02. 27, Vol. 107, No. 8, pp. 1798-1803	1-3	
A	JP 2000-048833 A (トヨタ自動車株式会社) 2000. 02. 18 (ファミリーなし)	1-3	
PA	JP 2004-303664 A (独立行政法人 科学技術振興機構) 2004. 10. 28 (ファミリーなし)	1-3	
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 04. 03. 2005		国際調査報告の発送日 22. 03. 2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 安齋 美佐子	4 G 3343
		電話番号 03-3581-1101 内線 3416	